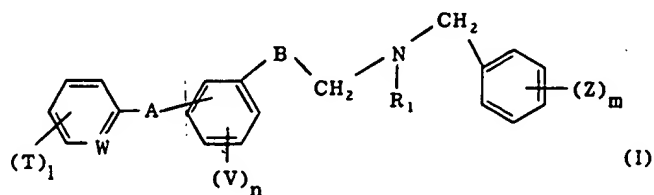


89-050320/07 C03 (C02) SUMO 08.02.88
 SUMITOMO CHEM IND KK *JO 1006-245-A
 20.02.87-JP-038303 (+ JP-026863) (10.01.89) A01n-33/10
 A01n-43/30 C07c-89 C07c-93/14 C07c-149/42 C07d-213/64
 C07d-491/05
 New fungicidal benzylamine derivs. - prepd. e.g. by reacting N-methyl benzylamine and 2-(4-fluoro-M-phenoxy phenyl) 2-methyl-propyl P toluenesulphonate. C89-022225

Benzylamine derivatives of formula (I) are new



R_1 = H or methyl;
 T = H, halogen, lower alkyl, lower alkoxy, lower haloalkyl or methylenedioxy;
 V = H or halogen;
 Z = H, halogen, lower alkyl, lower alkoxy or lower haloalkyl;

C(6-A2, 6-E3, 7-D4, 10-B3B, 12-A2C)

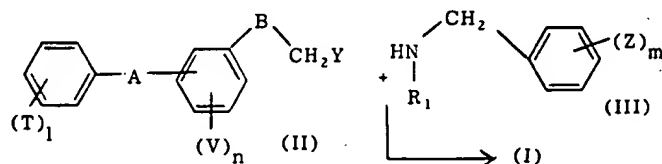
W = methine or N;
 A = O or S;
 B = $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2$ or $-\text{CH}=\text{CR}_2-$;
 R_2 = H or methyl;
 l = 0-2;
 m and n each = 0 or 1.

USE

(I) are plant fungicides.

PREPARATION

(A)



Y = Cl, Br I or $-\text{OSO}_2\text{X}$;
 X = lower alkyl-substd. phenyl, lower alkyl or phenyl.

J01006245-A+

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
 Suite 303, McLean, VA22101, USA
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

BEST AVAILABLE COPY

89-050319/07

X = halogen.

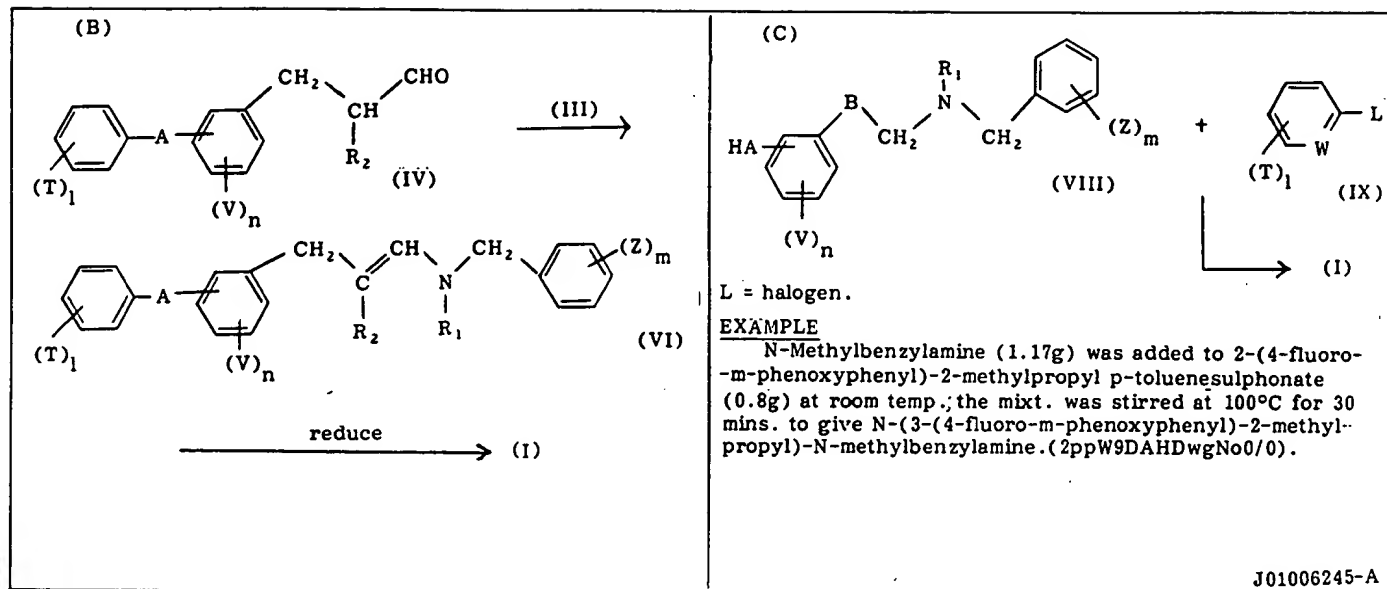
EXAMPLE

N-methyl-1-naphthalene-methylamine.HCl (6.7g) was suspended in DMF (100 ml.), and anhydrous Na_2CO_3 (9.4g) was added thereto and stirred. To this was added α,α' -dichloro-p-xylene (11.3g) and stirred for 24 hrs. at room temp. A yellow solid of N-(4-chloromethylbenzyl)-N-methyl-naphthalene-methylamine (7.0g) was obtd.

The prod. obtd. (3.1g) was dissolved in DMF (20 ml.) and anhydrous potassium carbonate (4.2g) was added and stirred. Thiophenol (3.3g) was added to the resulting mixt. with ice-cooling and stirred for 24 hrs. at room temp. N-methyl-N-(4-phenylthiomethylbenzyl)-1-naphthalene-methylamine was obtained. Yield: 2.80g. (73%). (12ppW9HKRDwgNo0/0).

J01006244-A/2

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted.



© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
 Suite 303, McLean, VA22101, USA
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-6245

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月10日

C 07 C 93/14

A 01 N 33/10

43/30

43/40

C 07 C 89/00

149/42

1 0 1

7457-4H

8519-4H

7215-4H

G-7215-4H

7457-4H

A-7188-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 21 頁)

⑭ 発明の名称 ベンジルアミン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする殺菌剤

⑮ 特 願 昭63-26863

⑯ 出 願 昭63(1988)2月8日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)2月20日 ⑱ 日本(J P) ⑲ 特願 昭62-38303

⑳ 発 明 者 目 木 直 人 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 高 野 仁 孝 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

最終頁に続く

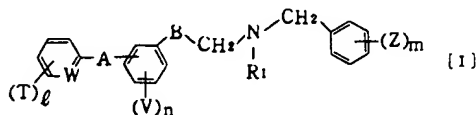
明 細 書

1. 発明の名称

ベンジルアミン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする殺菌剤

2. 特許請求の範囲

(1) 式



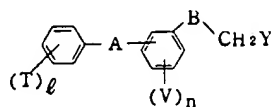
[式中、R₁は水素原子またはメチル基を表わし、Tは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルキル基またはメチレンジオキシ基を表わし、Vは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表わし、Zは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、Wは、メチン基または窒素原子を

(1)

表わし、Aは酸素原子または硫黄原子を表わし、Bは一般式 $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2$ または $-\text{CH}=\text{CR}_2-$ を表わし、ここでR₂は水素原子またはメチル基を表わし、ℓは0~2の整数を表わし、mおよびnは0または1を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体。

(2) 一般式

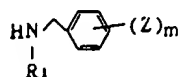


[式中、Yは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または一般式 $-\text{OSO}_2\text{X}$ で示される基を表わす。ここでXは低級アルキル基で置換されたフェニル基、低級アルキル基またはフェニル基を表わし、Tは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルキル基またはメチレンジオキシ基を表わし、

(2)

Vは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表わし、Aは酸素原子または硫黄原子を表わし、Bは一般式 $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CR}_2-$ を表わし、ここでR₂は水素原子またはメチル基を表わし、 ℓ は0~2の整数を表わし、nは0または1を表わす。]

で示される化合物と一般式



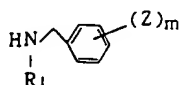
[式中、R₁は水素原子またはメチル基を表わし、Zは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、mは0または1を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式

(8)

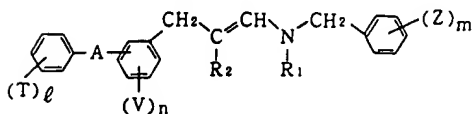
または1を表わす。]

で示される化合物と一般式



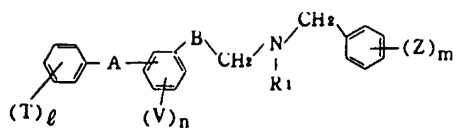
[式中、R₁は水素原子またはメチル基を表わし、Zは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、mは0または1を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式



[式中、A、 ℓ 、R₁、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

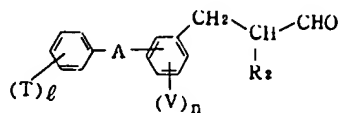
(5)



[式中、A、B、R₁、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体の製造法。

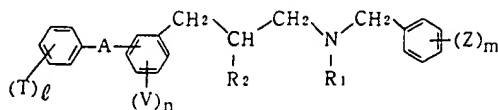
8) 一般式



[式中、R₂は水素原子またはメチル基を表わし、Tは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルキル基またはメチレンジオキシ基を表わし、Vは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表わし、Aは酸素原子または硫黄原子を表わし、 ℓ は0~2の整数を表わし、nは0

(4)

で示される化合物を還元することを特徴とする一般式

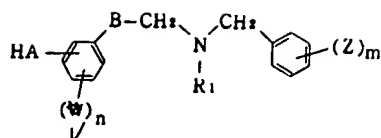


[式中、A、R₁、R₂、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体の製造法。

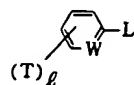
(6)

4) 一般式



[式中、R₁は水素原子またはメチル基を表わし、Vは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表わし、Zは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、Aは酸素原子または硫黄原子を表わし、Bは一般式 $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CR}_2-$ を表わし、R₂は水素原子またはメチル基を表わし、mおよびnは0または1を表わす。]

で示される化合物と一般式



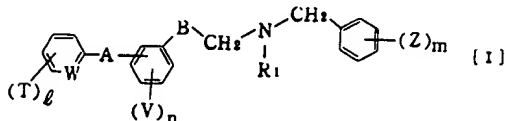
[式中Tは同一または相異なり、水素原子、
(7)]

本発明は、多くの植物病害に対して予防的あるいは治療的に防除効力を有する化合物の開発を目的とするものである。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、

一般式



[式中、R₁は水素原子またはメチル基を表わし、Tは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルキル基またはメチレンジオキシ基を表わし、Vは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表わし、Zは同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級ハロアルキル基を表わし、Wはメチン

(9)]

ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルキル基またはメチレンジオキシ基を表わし、Wはメチン基または窒素原子を表わし、lはハロゲン原子を表わし、lは0~2の整数を表わす。]

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記一般式[1]で示されるベンジルアミン誘導体の製造法。

5) 前記一般式[1]で示されるベンジルアミン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はベンジルアミン誘導体、その製造法およびそれを有効成分として含有することを特徴とする殺菌剤に関するものである。

<従来の技術>

これまで、ベンジルアミン誘導体が殺菌活性を有することなどは何ら知られていない。

<発明が解決しようとする課題>

(8)]

基または窒素原子を表わし、Aは酸素原子または硫黄原子を表わし、Bは一般式 $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CR}_2-$ を表わし、R₂は水素原子またはメチル基を表わし、lは0~2の整数を表わしmおよびnは0または1を表わす。]

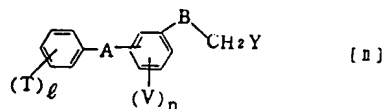
で示されるベンジルアミン誘導体が優れた殺菌活性を有することを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は一般式[1]で示されるベンジルアミン誘導体(以下、本発明化合物と記す。)、その製造法およびそれを有効成分として含有する殺菌剤に関するものである。

以下、本発明につき、詳しく説明する。

本発明化合物の製造法としては、例えば、以下の方法が例示される。

① 一般式

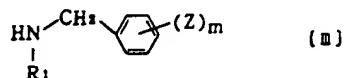


[式中、A、B、T、V、lおよびnは、

(10)]

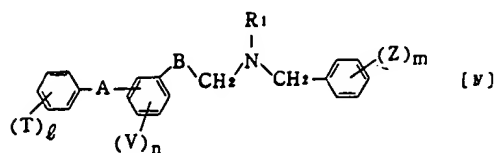
前記と同じ意味を表わし、Yは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または一般式 $-\text{OSO}_2\text{X}$ で示される基を表わす。ここでXは、低級アルキル基で置換されたフェニル基、低級アルキル基またはフェニル基を表わす。]

で示される化合物と一般式



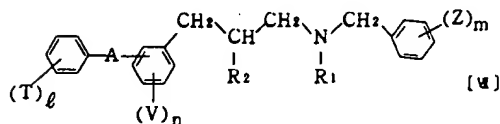
[式中、R₁、Zおよびmは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体とを反応させることにより、一般式



[式中、A、B、R₁、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

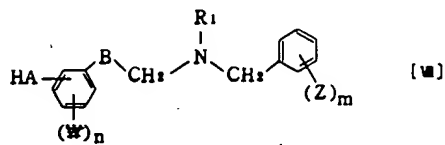
(11)



[式中、A、R₁、R₂、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるベンジルアミン誘導体を製造する方法

㊦ 一般式



[式中、A、B、R₁、W、Z、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示される化合物と一般式

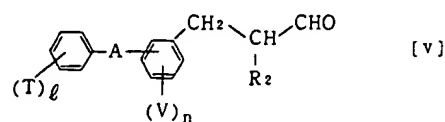


[式中、T、Wおよび ℓ は前記と同じ意味を表わす。]

(18)

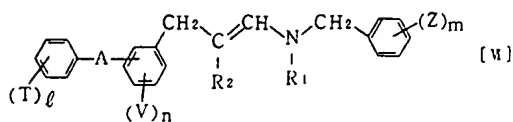
で示される化合物と一般式で示されるベンジルアミン誘導体を製造する方法。

㊦ 一般式



[式中、A、R₂、T、V、 ℓ およびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示される化合物と前記一般式[m]で示されるベンジルアミン誘導体とを反応させ、一般式



[式中、A、R₁、R₂、T、V、Z、 ℓ 、mおよびnは前記と同じ意味を表わす。]

で示される化合物を還元することにより、一般式

(12)

を表わし、Lはハロゲン原子を表わす。]

で示される化合物とを反応させることにより一般式[1]で示されるベンジルアミン誘導体を製造する方法。

上記㊦の方法において、製造の際に溶媒は必ずしも必要ではないが、溶媒を用いる場合、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール等のアルコール類、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等またはそれらの混合溶媒が使用され、一般式[II]で示される化合物1モルに対して一般式[III]で示される化合物は約1～約10モルの割合で用いられる。反応温度は通常約-20～約200℃、好ましくは約0～約150℃で、反応時間は通常約5分～約100時間、好ましくは約5分～約20時間である。反応終了後、反応系内を中性または塩基性として抽出、濃縮、必要によりクロマトグラフィ、蒸留など通常の

(14)

後処理を行なうことにより、目的の化合物を得ることができる。

②の方法において、製造の際には溶媒は必ずしも必要ではないが、溶媒を用いる場合、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族系溶媒あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル等の脂肪族系溶媒、あるいは塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン、ジブロムエタン、パークレン等のハロゲン系溶媒あるいはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類またはそれらの混合溶媒が用いられ、一般式[V]で示される化合物1モルに対して一般式[III]で示される化合物は約0.1～約10モル使用される。反応温度は、通常約-20℃～約800℃、好ましくは約0～約250℃、反応時間は約5分～約200時

(15)

フラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸、水等あるいはそれらの混合溶媒が用いられる。また、還元剤として水素化アルミニウムリチウム、水素化ジイソブチルアルミニウムを用いる場合、溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類あるいはそれらの混合溶媒が用いられる。還元剤として金属水素化物等を用いる場合、通常一般式[V]で示される化合物1モルに対して還元剤は約1～約10モルの割合で用いられる。反応温度は通常約-70～約200℃、好ましくは約-50～約100℃、反応時間は通常約5分～約100時間、好ましくは約5分～約50時間である。

また一般式[V]において、T、Vおよび/またはZがハロゲン原子を表わすとき以外には、一般式[V]で示される化合物の還元剤、

(17)

間、好ましくは約80分～約100時間である。また、反応の際には、モレキュラーシーブ、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム、無水塩化カルシウム、シリカゲル、アルミナ等の脱水剤を、一般式[V]で示される化合物1重量部に対して、約0.001重量部から、約10重量部用いることができる。また必要に応じ、反応の触媒として塩酸、硫酸、酢酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸等あるいはそれらの混合物を一般式[V]で示される化合物1モルに対して約0.001モル～約10モル用いることができる。また、一般式[V]で示される化合物の還元剤に金属水素化物等を用いて還元する場合、例えば還元剤として水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムを用いる場合には溶媒としては、エチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロ

(16)

通常接触還元触媒、例えば白金、パラジウム等を用いることもでき、その場合溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、酢酸、水等あるいはそれらの混合溶媒が用いられる。反応温度は通常約0～約200℃、反応時間は通常約1～約100時間である。上記接触還元触媒の使用量は、一般式[V]で示される化合物1モルに対して、通常、触媒量～約1モルの範囲である。

一般式[V]で示される化合物の還元反応の終了後、反応液を中性または塩基性にし、通常の後処理を行うことにより、目的の化合物を得ることができる。

③の方法において、製造の際には溶媒は必ずしも必要ではないが、溶媒を用いる場合、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等またはそれらの混合溶媒が用い

(18)

られ、一般式(Ⅷ)で示される化合物 1 モルに対して、一般式(Ⅸ)で示される化合物は約 0.1 ~ 約 10 モル使用される。反応温度は、通常約 0 ~ 約 800 °C、好ましくは約 50 ~ 約 250 °C、反応時間は、約 5 分 ~ 約 200 時間、好ましくは約 80 分 ~ 約 100 時間である。また反応の際には、通常、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム等あるいはそれらの混合物を脱酸剤として、一般式(Ⅷ)で示される化合物 1 モルに対して、約 0.1 ~ 約 10 モル用いることができる。また必要に応じ反応の触媒として、金属銅、酸化銅、塩化第一銅、塩化第二銅等の銅化合物あるいはそれらの混合物を一般式(Ⅷ)で示される化合物 1 モルに対して、約 0.001 モル ~ 約 10 モル用いることができる。

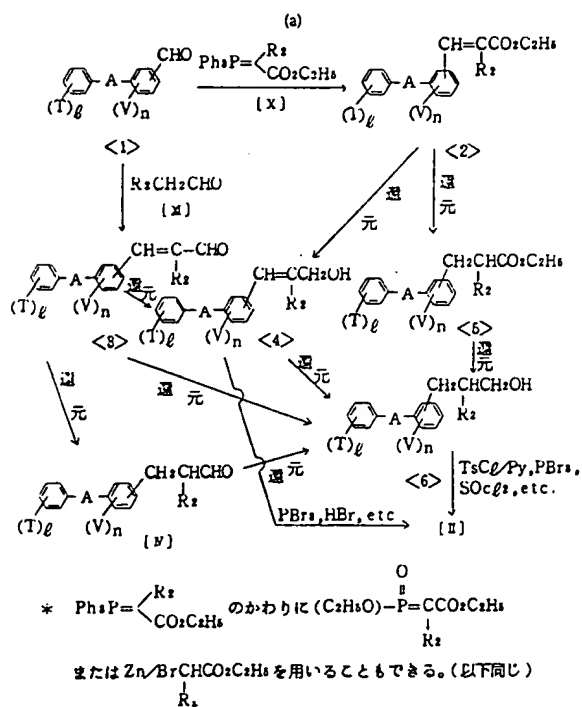
反応終了後は通常の後処理を行うことによ

(1 9)

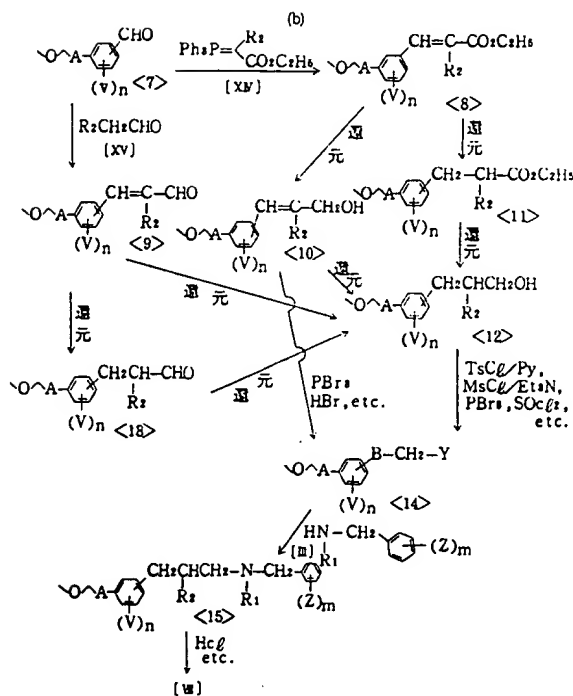
り目的の化合物を得ることができる。

前記①～⑤の製造法において用いられる中間体は、例えば下記の反応式(a)，(b)および(c)に準じて製造することができる。

尚、下記の反応式において A、B、R₂、T、V、W、 ℓ 、m および n は前記と同じ意味を
表わす。



(2 1)



(2 2)

塩基は、約 0.001 ～ 約 1 モルであり、触媒は、約 0.001 ～ 約 1 モルである。

上記反応において、反応溶媒は必ずしも必要ではないが、一般的には溶媒の存在下に行なわれる。使用しうる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン、パークレン等のハロゲン化合物類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル等の脂肪族化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、水等またはそれらの混合溶媒が挙げられる。

反応終了後は、通常の後処理操作を行なうことにより、一般式<8>で示される化合物を得る

(27)

媒があげられ、還元剤として水素化リチウムアルミニウムを用いる場合には、溶媒として、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類があげられる。

反応終了後、通常の後処理操作を行なうことにより、一般式<4>で示される化合物を得ることができる。

一般式<2>で示される化合物を還元することにより一般式<5>で示される化合物を得る反応に於いては、通常、触媒の存在下に接触還元が行なわれ、必要に応じ酢酸カリウム等を添加することもできる。用いられる触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ラネーニッケル等が挙げられる。上記反応に於いて、標準的には、反応温度は、約 0 ～ 約 800℃、反応時間は約 1 ～ 約 200 時間であり、反応に用いられる触媒の量は、一般式<2>で示される化合物 1 モルに対して、触媒量～約 1 モルであり、酢酸カリウム等は、触媒量～約 10 モルである。

上記反応は、通常溶媒の存在下に行なわれ、用

(29)

ことができる。

一般式<8>で示される化合物を還元することにより一般式<4>で示される化合物を得る反応において、用いられる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等の水素化ホウ素アルカリ金属化合物、水素化リチウム、アルミニウム等があげられる。

上記反応において、標準的には、反応温度は、約 -70 ～ 約 200℃、好ましくは、約 -80 ～ 約 100℃であり、反応時間は、約 5 分～約 200 時間、好ましくは、約 80 分～約 50 時間であり、反応に用いられる試剤の量は、一般式<8>で示される化合物 1 モルに対して、還元剤は、約 0.1 ～ 約 1 モルである。

上記反応には、通常、溶媒が用いられ、還元剤として水素化ホウ素アルカリ金属化合物を用いる場合には、溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、水あるいはそれらの混合溶

(28)

いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、酢酸、水等あるいはそれらの混合溶媒が挙げられる。反応終了後、通常の後処理操作を行なうことにより一般式<5>で示される化合物を得ることができる。

一般式<8>で示される化合物を還元して一般式<5>で示される化合物を得る反応は、上記の一般式<2>で示される化合物を還元して一般式<5>で示される化合物を得る反応と同様にして行なうことができる。

一般式<5>で示される化合物を還元して、一般式<6>で示される化合物を得る反応において用いられる還元剤としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化リチウムアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等があげられる。

上記反応において、標準的には、反応温度は、約 -20 ～ 約 200℃、反応時間は、約 5 分～

(30)

約800時間であり、反応に用いられる還元剤の量は、一般式〔Ⅷ〕で示される化合物1モルに対して、約0.1～約10モルである。

上記反応には通常溶媒が用いられ、還元剤として水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム等を用いる場合には、溶媒として、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類あるいはそれらの混合溶媒があげられ、還元剤として、水素化リチウムアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等を用いる場合、溶媒として例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類があげられる。

反応終了後、通常の後処理操作を行なうことにより目的の一般式<6>で示される化合物を得ることができる。

一般式<8>または<4>で示される化合物を還元して一般式<6>で示される化合物を得る反応において、還元方法として、還元剤による方法または通常の接触還元による方法があげられる。

(8 1)

る溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、酢酸、水等あるいは、それらの混合溶媒が挙げられる。反応後、通常の後処理操作をすることにより一般式<6>で示される化合物を得ることができる。

一般式<5>で示される化合物を還元することにより一般式<6>で示される化合物を得る反応に於いて、用いられる還元剤としては、例えば水素化リチウムアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム等が挙げられる。上記反応において、標準的には、反応温度は、約-20～約200℃、反応時間は約5分～約200時間であり、反応に用いられる還元剤の量は、一般式<5>で示される化合物1モルに対して、約0.1～約10モルである。上記反応には通常溶媒が用いられ、用いられる溶媒としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類があげられる。反応終了後、通常の後処理操作を行なうことにより一

(8 3)

上記の還元剤による方法に於いて、用いられる還元剤としては、例えば水素化リチウムアルミニウム等があげられる。上記反応において、標準的には反応温度は、約-20～約200℃、反応時間は約5分～約200時間であり、還元剤の使用量は、一般式<8>または<4>で示される化合物1モルに対して約0.1～約10モルである。上記反応には通常溶媒が用いられ、用いられる溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。

また、接触還元による方法においては、触媒として例えば、白金、パラジウム、ラネーニッケル等を用いることができる。上記反応において、標準的には、反応温度は~~(約)~~^(約)10～~~(約)~~^(約)300℃、反応時間は、約1～約200時間であり、触媒の使用量は、一般式<8>または<4>で示される化合物1モルに対して、通常触媒量～約1モルである。

上記反応には、通常溶媒が用いられ、用いられ

(8 2)

一般式<6>で示される化合物を得ることができる。

一般式<4>で示される化合物とハロゲン化剤とを反応させることにより一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の中、Yがハロゲン原子を表わす化合物を得る反応に於いて、ハロゲン化剤としては、例えば、三臭化リン等のリン化合物、塩化チオニル等のイオウ化合物、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等あるいはそれらの混合物が挙げられる。上記反応に於いて、標準的には、反応温度は、約-10～約200℃、反応時間は、約5分～約200時間であり、反応に用いられるハロゲン化剤の使用量は、一般式<4>で示される化合物1モルに対して、約0.1～約50モルである。また必要に応じ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、トリエチルアミン等のアミン類、ピリジン、4-アミノピリジン等のピリジン類等を添加物として加えてもよい。添加量は一般式<4>で示される化合物1モルに対して、通常触媒量～約1モルである。

(8 4)

上記反応には、通常、溶媒が用いられ、用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化合物類、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類等あるいはそれらの混合溶媒が挙げられる。反応後、通常の後処理操作を行なうことにより目的の化合物を得ることができる。

一般式<6>で示される化合物とハロゲン化剤とを反応させることにより一般式〔II〕で示される化合物の中、Yがハロゲン原子を表わす化合物を得る反応は、上記の一般式<4>で示される化合物とハロゲン化剤とを反応させる反応と同様に行なうことができる。

一般式<6>で示される化合物とスルホニル化剤とを反応させることにより一般式〔II〕で示される化合物の中、Yがスルホン酸エステルを表わす化合物を得る反応に於いて、用いられるス

(8 5)

通常の後処理操作を行なうことにより目的の化合物を得ることができる。

尚、一般式<1>で示される化合物は、例えば特開昭48-61443号公報に記載の方法により得ることができる。

次に反応式(b)について説明する。

一般式<7>で示される化合物と一般式〔X〕で示される化合物とを反応させ一般式<8>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<1>で示される化合物と一般式〔X〕で示される化合物とを反応させる方法と同様に行なうことができる。

一般式<7>で示される化合物と一般式〔X〕で示される化合物とを反応させ一般式<9>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<1>で示される化合物と一般式〔X〕で示される化合物とを反応させる方法と同様に行なうことができる。

一般式<9>で示される化合物を還元して一般式<10>で示される化合物を得る反応は、反応式

(8 7)

ルホニル化剤としては、例えば、メタンスルホニルクロリド、エタンスルホニルクロリド、ベンゼンスルホニルクロリド、p-トルエンスルホニルクロリド等が挙げられる。

上記反応に於いて、標準的には、反応温度は約-50~約100℃、反応時間は約5分~約200時間であり、用いられるスルホニル化剤の使用量は、一般式<6>で示される化合物1モルに対して、通常、約0.1~約2モルである。また、上記反応に於いて必要に応じ、塩基を用いることもでき、塩基としては例えば、トリエチルアミン等の8級アミン類、ピリジン類等が挙げられ、その使用量は、一般式<6>で示される化合物1モルに対して約0.1~約10モルである。上記反応には、通常、溶媒が用いられ、溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、パークレン等のハロゲン化合物類、ピリジン類またはそれらの混合溶媒が挙げられる。反応終了後、

(8 6)

(a)の一般式<8>で示される化合物を還元して一般式<4>で示される化合物を得る反応と同様に行なうことができる。

一般式<8>で示される化合物を還元して一般式<11>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<2>で示される化合物を還元して一般式<8>で示される化合物を得る反応と同様に行なうことができる。

一般式<9>で示される化合物を還元して一般式<13>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<8>を還元して一般式〔X〕を得る反応と同様に行なうことができる。

一般式<9>または<10>で示される化合物を還元して一般式<12>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式(b)または<4>で示される化合物を還元して一般式<6>で示される化合物を得る反応と同様に行なうことができる。

一般式<12>で示される化合物から一般式<14>で示される化合物を得る反応は反応式(a)の一般式<6>で示される化合物から一般式〔II〕で示さ

(8 8)

れる化合物を得る反応と同様にして行なうことができる。

一般式<18>で示される化合物を還元して一般式<12>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<1>で示される化合物を還元して一般式<6>で示される化合物を得る反応と同様にして行なうことができる。

一般式<11>で示される化合物を還元して一般式<12>で示される化合物を得る反応は、反応式(a)の一般式<5>を還元して一般式<6>を得る反応と同様にして行なうことができる。

一般式<14>で示される化合物と一般式<11>で示される化合物とを反応させ一般式<15>で示される化合物を得る反応に於いて、反応温度は約-20~約200℃、反応時間は5分~200時間であり、反応に用いられる一般式<11>で示される化合物の使用量は、一般式<14>で示される化合物1モルに対して約0.1~約200モルである。また、上記反応には、必要に応じ塩基を用いることもでき、塩基としては例えば、水

(8 9)

<16>で示される化合物を得ることができる。

一般式<16>で示される化合物と酸類とを反応させることにより一般式<17>で示される化合物を得る反応に於いて、用いられる酸類としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、過塩素酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。上記反応において、標準的には、反応温度は約-20~約200℃、反応時間は約5分~約800時間であり、反応に用いられる酸類は、一般式<16>で示される化合物1モルに対して約0.1~約10モルである。上記反応には、通常、溶媒が用いられ、溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、水あるいはそれらの混合溶媒があげられる。反応終了後、通常の後処理操作により、一般式<17>で示される化合物を得ることができる。

尚、一般式<7>で示される化合物は、例えば、クロルメチルメチルエーテルとm-ヒドロキシベンズアルデヒドまたはp-ヒドロキシベンズ

(4 1)

アルデヒドとを反応させることにより得られる。反応式(c)による反応は、反応式(a)に準じて行なうことができる。尚、一般式<16>で示される化合物は、例えば、ベンジルブロミドとm-ヒドロキシベンズアルデヒドまたはp-ヒドロキシベンズアルデヒドとを反応させることにより得られる。

塩基の使用量は、一般式<14>で示される化合物1モルに対して約0.1~約2モルである。

上記反応には、通常、溶媒が用いられ、溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のイオウ化合物類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族化合物類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン、パークレン等のハロゲン化合物類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、水またはそれらの混合溶媒が挙げられる。

反応終了後は、通常の後処理操作により一般式

(4 0)

アルデヒドとを反応させることにより得られる。

反応式(c)による反応は、反応式(a)に準じて行なうことができる。尚、一般式<16>で示される化合物は、例えば、ベンジルブロミドとm-ヒドロキシベンズアルデヒドまたはp-ヒドロキシベンズアルデヒドとを反応させることにより得られる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのまま使用してもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粉剤、粒剤等に製剤して使用する。

これらの製剤には、有効成分として本発明化合物を重量比で約0.1~約99.9%、好ましくは約1~約90%含有する。

上述の固体担体としては、カオリンクレイ、アッタパルジャイトクレイ、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ澱粉、クルミ殻粉、尿

(4 2)

素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物が挙げられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等が挙げられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル(アリアル)スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。

製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸

(4 3)

た防除効果を示す。

本発明化合物が優れた防除効果を有する植物病害としては、イネのいもち病 (*Pyricularia oryzae*)、こま粟枯病 (*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病 (*Khizoctonia solani*)、ムギ類のうどんこ病 (*Erysiphegraminis* f. sp. *hordei*, f. sp. *tritici*)、赤かび病 (*Gibberella zeae*)、さび病 (*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P. recondita*, *P. hordei*)、雪腐病 (*Typhula* sp., *Micronectriella nivalis*)、裸黒穂病 (*Ustilago tritici*, *U. nuda*)、なまぐさ黒穂病 (*Tilletia caries*)、眼紋病 (*Pseudocercospora herpotrichoides*)、蜜形病 (*Rhynchosporium secalis*)、粟枯病 (*Septoria tritici*)、ふ枯病 (*Leptosphaeria nodorum*)、カンキツの黒点病 (*Diaporthe citri*)、そうか病 (*Elsinoe fawcetti*)、果実腐敗病 (*Penicillium digitatum*, *P. italicum*)、リンゴのモニリア病 (*Sclerotinia mali*)、腐らん病 (*Valsa mali*)、うどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病 (*Alternaria mali*)、

(4 5)

塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC (カルボキシメチルセルロース)、PAP (酸性リン酸イソプロピル)等が挙げられる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合、その有効成分の施用量は、通常1アールあたり約0.1〜約100g、好ましくは約0.2〜約20gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤等を水で希釈して施用する場合、その施用濃度は約0.001〜約0.5%、好ましくは約0.005〜約0.5%であり、粉剤、粒剤等はなんら希釈することなくそのまま施用する。

本発明化合物は、種子消毒剤として用いることもでき、また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、殺線虫剤、植物生長調節剤、肥料と混合して用いることもできる。

本発明化合物は、種々の植物病害に対し、予防効果、治療効果、浸透移行効果において優れ

(4 4)

黒星病 (*Venturia inaequalis*)、ナシの黒星病 (*Venturia nashicola*, *V. pirina*)、黒斑病 (*Alternaria kikuchiana*)、赤星病 (*Gymnosporangium haraeanaum*)、モモの灰星病 (*Sclerotinia cinerea*)、黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、フォモプシス腐敗病 (*Phomopsis* sp.)、ブドウの黒とう病 (*Elsinoe ampelina*)、晩腐病 (*Gloemerella cingulata*)、うどんこ病 (*Uncinula necator*)、さび病 (*Phakopsora ampelopsidis*)、ブラックロッド病 (*Guignardia bidwellii*)、カキの炭そ病 (*Gloeosporium kaki*)、落葉病 (*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*)、ウリの炭そ病 (*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病 (*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病 (*Mycosphaerella melonis*)、トマトの輪紋病 (*Alternaria solani*)、粟かび病 (*Cladosporium fulvum*)、ナスの褐紋病 (*Phomopsis vexans*)、うどんこ病 (*Erysiphe cichoracearum*)、アブラナ科野菜の黒斑病 (*Alternaria japonica*)、白斑病 (*Cercospora brassicae*)、ネギのさび病

(4 6)

(*Puccinia allii*)、ダイズの紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、黒とう病(*Elsinoe glycines*)、黒点病(*Diaporthe phaseolorum* var. *sojae*)、インゲンの炭そ病(*Colletotrichum lindemthianum*)、ラッカセイの黒炭病(*Mycosphaerella personatum*)、褐斑病(*Cercospora arachidicola*)、エンドウのうどんこ病(*Erysiphe pisi*)、ジャガイモの夏疫病(*Alternaria solani*)、イチゴのうどんこ病(*Sphaerotheca humuli*)、チャの網もち病(*Exobasidium reticulatum*)、白星病(*Elsinoe leucospila*)、タバコの赤星病(*Alternaria longipes*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、炭そ病(*Colletotrichum tabacum*)、テンサイの褐斑病(*Cercospora beticola*)、バラの黒星病(*Diplocarpon rosae*)、うどんこ病(*Sphaerotheca pannosa*)、キクの褐斑病(*Sep-toria chrysanthemi-indici*)、白さび病(*Puccinia horiana*)、種々の作物の灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、菌核病(*Sclerotinia sclerotium*)等が挙げられる。

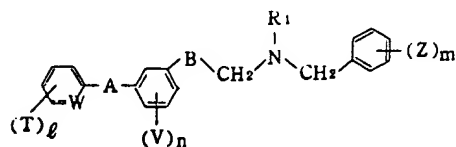
(4 7)

ラフィに付し、N-[3-(4-フルオロ-m-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピル]-N-メチルベンジルアミン0.81gを得た。

このような製造法によって得られる本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

第 1 表

一般式



(4 9)

< 発明の効果 >

本発明化合物は、種々の植物病害菌による植物病害に対して優れた効果を有することから植物病害防除剤の有効成分として種々の用途に供しうる。

< 実施例 >

以下に本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明する。

まず製造例を示す。

製造例

3-(4-フルオロ-m-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピルp-トルエンシルホナート0.8gに、室温にてN-メチルベンジルアミン1.17gを加え、次いで攪拌下100℃で80分間反応させた。次に水100mlと15%水酸化ナトリウム水溶液10mlを加え塩基性とし、ジエチルエーテル50mlで3回抽出し、エーテル層を合わせ、これを飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下に濃縮した。残渣をカラムクロマトグ

(4 8)

化合物番号			B	R ₁		物理定数 n _D (°C)
(1)			-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃			1.5789(28.5)
(2)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5675(27.0)
(3)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5725(20.6)
(4)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5611(24.5)
(5)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5782(23.3)
(6)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5679(20.9)
(7)			-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃			1.5594(20.5)

(5 0)

化合物 番号	$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{A} \\ \text{V} \end{array}$ $(T)_\ell (V)_m$	B	R ₁	$(Z)_m$	物理定数 n_D (°C)	化合物 番号	$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{A} \\ \text{V} \end{array}$ $(T)_\ell (V)_n$	B	R ₁	$(Z)_m$	物理定数 n_D (°C)
(8)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5659(21.4)	(15)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5484(21.2)
(9)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5579(21.0)	(16)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5639(20.4)
(10)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5608(19.6)	(17)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5593(20.1)
(11)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5667(21.5)	(18)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5762(19.5)
(12)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5707(21.5)	(19)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5658(19.4)
(13)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5695(20.5)	(20)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5764(19.6)
(14)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5776(19.0)	(21)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5672(21.7)

(5 1)

(5 2)

化合物 番号	$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{A} \\ \text{V} \end{array}$ $(T)_\ell (V)_n$	B	R ₁	$(Z)_m$	物理定数 n_D (°C)	化合物 番号	$\begin{array}{c} \text{W} \\ \text{A} \\ \text{V} \end{array}$ $(T)_\ell (V)_n$	B	R ₁	$(Z)_m$	物理定数 n_D (°C)
(22)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5743(22.3)	(29)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.6075(24.0)
(23)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5616(20.5)	(30)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5388(21.2)
(24)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5715(23.0)	(31)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5422(24.5)
(25)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5785(20.8)						
(26)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5620(21.5)						
(27)		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.8642(27.8)						
(28)		$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃		1.5982(22.0)						

(5 3)

次に本発明化合物の中間体の製造例を示す。

参考例 1

8-フェノキシベンズアルデヒド 5.5 g をメタノール 800 ml に溶解し、これに水酸化カリウム 0.78 g を添加する。反応液を 40 ~ 45 °C に加温し、これにプロピオンアルデヒド 4.86 g を攪拌下 2 時間で滴下する。同温度で 2 時間熟成の後、反応液を氷水 1.5 l にあけ、酢酸エチル 800 ml で 8 回抽出する。

(5 4)

酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水で洗浄後、減圧下濃縮することにより、8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルアルデヒド50gを得た。

参考例2

8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルアルデヒド80gを酢酸エチル200mlに溶解し、これに酢酸カリウム15gを加えさらに5%パラジウム炭素8gを加え水素圧1気圧で水素吸収が止むまで接触還元した。水素吸収が止んだ後、系内を窒素置換し、反応混合物をセライト通過後減圧下濃縮することにより8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピルアルデヒド25gを得た。

参考例3

窒素雰囲気下水素化リチウムアルミニウム2.4gを無水テトラヒドロフラン80mlに添加し、これを加熱して還流させる。これに8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル(55)

ウム水溶液100mlで2回、さらに飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮することにより8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピルパラトルエンスルホナート8gを得た。

参考例5

8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルアルデヒド10gをメタノール100mlに溶解する。

これに水素化ホウ素ナトリウム0.8gを室温で徐々に添加する。反応液を室温で5時間熟成した後減圧下濃縮する。反応物に水200mlを加え、これを酢酸エチル100mlで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後減圧下濃縮することにより8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルアルコール7.5gを得た。

参考例6

47%臭化水素酸8.0gを三臭化リン15.7mlに添加し40℃で8時間攪拌する。その後(57)

-2-プロベニルアルデヒド10gを200mlのテトラヒドロフランに加えた溶液を1時間で滴下する。1時間還流下に熟成し、室温まで冷却してから、窒素雰囲気下水200mlにあける。反応液をセライト通過し、分液する。水層を酢酸エチル50mlで抽出した後、有機層を合わせて、硫酸マグネシウムで乾燥後減圧下濃縮することにより、8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピルアルコール6gを得た。

参考例4

8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチルプロピルアルコール10gをピリジン40mlに溶解し、これに-5℃以下でパラトルエンスルホニルクロリド8.65gを添加する。0℃で5時間熟成した後、0℃以下で100mlの水を添加する。その後、氷水200mlに反応液をあげ、ジエチルエーテル100mlで8回抽出する。エーテル層を合わせて20%硫酸水100mlで2回、飽和炭酸水素ナトリ(56)

これに、8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルアルコール9.5gをエタノール20mlに加えた溶液を10℃で滴下する。同温度で5時間熟成し、反応液を氷水200mlにあけ、ジエチルエーテル100mlで2回抽出する。エーテル層を合わせ飽和食塩水で洗浄後硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮することにより8-(*m*-フェノキシフェニル)-2-メチル-2-プロベニルプロミド6gを得た。

参考例7

62%水素化ナトリウム10.5gを、N,N-ジメチルホルムアミド100mlに懸濁させ、これにメタヒドロキシベンズアルデヒド80gを100mlのN,N-ジメチルホルムアミドに加えた溶液を攪拌下10℃以下で滴下する。室温で、2時間攪拌し、次いで、クロロメチルメチルエーテル28.8gを氷冷下滴下する。室温で攪拌下2時間熟成し、氷水1.5gにあけ、酢酸エチル200mlで2回抽(58)

出した後、酢酸エチル層を10%塩酸水200 mlで2回洗浄する。次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮することによりm-メトキシメトキシベンズアルデヒド20 gを得た。

参考例 8

m-メトキシメトキシベンズアルデヒド10 gをメタノール100 mlに溶解し、これに水酸化カリウム0.84 gを添加し、40~45℃でプロピオンアルデヒド5.15 gを攪拌下2時間で滴下する。同温度で2時間攪拌の後、反応液を氷水500 mlにあげ、酢酸エチル100 mlで8回抽出する。酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水で洗浄後減圧下濃縮することにより、8-(m-メトキシメトキシフェニル)-2-メチル-2-プロペニルアルデヒド9 gを得た。

参考例 9

窒素雰囲気下、水素化リチウムアルミニウム2.76 gを無水テトラヒドロフラン80 ml
(59)

で反応液を氷水200 mlにあげジエチルエーテル100 mlで8回抽出する。エーテル層を合わせて、20%硫酸水100 mlで2回洗浄し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 mlで2回、さらに飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下、濃縮することにより、8-(m-メトキシメトキシ)-2-メチルプロピルp-トルエンスルホナート7.8 gを得た。

参考例 11

N-メチルベンジルアミン10.0 gを100℃で攪拌し、これに8-(m-メトキシメトキシフェニル)-2-メチルプロピルp-トルエンスルホナート5.0 gを1時間で滴下した。反応液を100℃で2時間攪拌し、室温まで冷却後、15%苛性ソーダ水50 mlを加え、ジエチルエーテル50 mlで8回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮することにより、N-メチル-N-[8-(m-メト
(61)

キシフェニル)-2-メチルプロピル]ベンジルアミン1.5 gを得た。

参考例 10

8-(m-メトキシメトキシフェニル)-2-メチルプロピルアルコール10 gをピリジン40 mlに溶解し、これに攪拌下-5℃以下でパラトルエンスルホニルクロリド10.0 gを添加する。反応液を0℃で5時間熟成し、これに0℃以下で10 mlの水を加える。次い
(60)

キシメトキシフェニル)-2-メチルプロピル]-ベンジルアミン1.5 gを得た。

参考例 12

8-(m-メトキシメトキシフェニル)-2-メチルプロピルp-トルエンスルホナート5.0 gに室温にて、N-メチルベンジルアミン10.0 gを加え、攪拌下100℃で30分間反応させた。次に水500 mlと15%水酸化ナトリウム水溶液50 mlを加え塩基性とし、酢酸エチル50 mlで3回抽出し、有機層を合わせ、これを飽和食塩水で洗浄後硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下に濃縮した。得られた反応混合物をメタノール20 mlに溶解し、これに濃塩酸10 mlを加え室温で10時間攪拌した。次いで炭酸水素ナトリウムを徐々に加えて中和し、水200 mlにあげた。これを酢酸エチル50 mlで8回抽出し、有機層を合わせ飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮することにより得られた残渣をカラムクロマトグラフィーに付
(62)

し、N-メチル-N-[-(m-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-プロピル]-ベンジルアミンのトランス体 0.5 g とシス体 1.2 g を得た。

参考例 18

60%水酸化ナトリウム 8.5 g を N, N-ジメチルホルムアミド 150 ml に懸濁させた。これに m-ブロモベンゼンチオール 15.0 g を 1 時間で氷冷下滴下した。反応物を室温で 2 時間攪拌熟成の後、クロルメチルメチルエーテル 7.7 g を氷冷下 1 時間で滴下した。2 時間室温で熟成の後、反応物を氷水 500 ml にあけ、酢酸エチル 100 ml で 8 回抽出した。有機層を合わせて 1 N 塩酸 200 ml で 2 回洗浄後、飽和重曹水で中和した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後減圧下、濃縮してメトキシメチル-m-ブロモフェニルチオエーテル 14.5 g を得た。

参考例 14

メトキシメチル-m-ブロモフェニルチオ
(68)

部をよく粉碎混合して本発明化合物各々の水和剤を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)~(81)各々 2.5 部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート 8 部、CMC 8 部および水 6.9 部を混合し、有効成分の粒度が 5 ミクロン以下になるまで湿式粉碎して本発明化合物各々の懸濁剤を得る。

製剤例 3

本発明化合物 2 部、カオリンクレー 8.8 部およびタルク 1.0 部をよく粉碎混合して粉剤を得る。

製剤例 4

本発明化合物 2.0 部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル 1.4 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 6 部、およびキシレン 6.0 部をよく混合して本発明化合物各々の乳剤を得る。

製剤例 5

本発明化合物 2 部、合成含水酸化珪素 1 部、
(65)

エーテル 5 g を無水テトラヒドロフラン 50 ml に溶解した。これを -60℃以下に冷却し、窒素雰囲気下 n-ブチルリチウム (1.5 M 溶液) 15.5 ml を 30 分で滴下した。反応液を -50℃で 1 時間熟成した後、無水 N, N-ジメチルホルムアミド 2.88 g を添加した。反応物を室温で一晩熟成してから、氷水 100 ml にあけた。これに 1 N 塩酸 100 ml を加え、酢酸エチル 50 ml で 8 回抽出した。有機層を合わせて飽和重曹水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーに付しメトキシチオメトキシベンズアルデヒド 1.4 g を得た。

次に製剤例を示す。なお、部は重量部を表す。

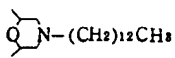
製剤例 1

本発明化合物(1)~(81)各々 5.0 部、リグニンスルホン酸カルシウム 8 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部および合成含水酸化珪素 4.5
(64)

リグニンスルホン酸カルシウム 2 部、ベントナイト 8.0 部およびカオリンクレー 6.5 部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせした後、造粒乾燥して粒剤を得る。

次に、本発明化合物が殺菌剤として有用であることを試験例で示す。なお、比較対照に用いた化合物は第 2 表に示す。

第 2 表

化合物記号	化学構造式	備 考
A		市販殺菌剤

また防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌数、病斑の程度を肉眼観察し、菌数、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認められれば「4」、30%程度認められれば「3」、50%程度認められれば「2」、70%程度認められれば「1」、
(66)

それ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、6段階に評価し、それぞれ5, 4, 3, 2, 1, 0で示す。

試験例1

コムギうどんこ病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林78号)を播種し、温室内で10日間育成した。第2葉が展開したコムギの幼苗に製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後コムギうどんこ病菌の胞子をふりかけ、接種した。接種後15℃の温室で10日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第8表に示す。

第 8 表

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(1)	200	5
	50	3
(2)	200	5
	50	5
(3)	200	5
	50	5
(4)	200	5
	50	5
(5)	200	5
	50	5
(6)	200	5
	50	5
(7)	200	5
	50	5
(8)	200	5
	50	5
(9)	200	5
	50	5
(10)	200	5
	50	5

(6 7)

(6 8)

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(11)	200	5
	50	5
(12)	200	5
	50	5
(13)	200	5
	50	5
(14)	200	5
	50	5
(15)	200	5
	50	5
(16)	200	5
	50	5
(17)	200	5
	50	5
(18)	200	4
	50	3
(19)	200	5
	50	5
(20)	200	5
	50	3
(21)	200	5
	50	5

(6 9)

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(22)	200	5
	50	5
(23)	200	5
	50	5
(24)	200	5
	50	5
(25)	200	5
	50	5
(26)	200	5
	50	5
	12.5	5
(27)	200	5
	50	5
(28)	200	5
	50	3
(29)	200	5
	50	5
(30)	200	5
	50	5
(31)	200	4
	50	3

(7 0)

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
A	200	8
	50	1
	12.5	0
	8.1	0

試験例 2

コムギうどんこ病防除試験 (治療効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ (農林 78 号) を播種し、温室内で 10 日間育成した。第 2 葉が展開したコムギの幼苗にコムギうどんこ病菌の胞子をふりかけ、接種した。接種後 15℃ の温室で 8 日間育成し、製剤例 2 に準じて懸濁剤にした供試化合物を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後、15℃ の温室で 6 日間育成し防除効力を調査した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	200	5
	50	4
(2)	200	5
	50	5
(3)	200	5
	50	5
(4)	200	5
	50	5
(5)	200	5
	50	5
(6)	200	5
	50	5
(7)	200	5
	50	5
(8)	200	5
	50	5
(9)	200	5
	50	5
(10)	200	5
	50	5

(7 1)

(7 2)

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(11)	200	5
	50	5
(12)	200	5
	50	5
(13)	200	5
	50	5
(14)	200	5
	50	5
(15)	200	5
	50	5
(16)	200	5
	50	5
(17)	200	5
	50	5
(18)	200	5
	50	8
(19)	200	5
	50	5
(20)	200	5
	50	8
(21)	200	5
	50	5

(7 3)

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(22)	200	5
	50	5
(23)	200	5
	50	5
(24)	200	5
	50	5
(25)	200	5
	50	5
(26)	200	5
	50	5
	12.5	5
	8.1	5
(27)	200	5
	50	5
(28)	200	5
	50	4
(29)	200	5
	50	5
(30)	200	5
	50	5
(31)	200	5
	50	8

(7 4)

第 5 表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
A	200	4
	50	2
	12.5	1
	8.1	0

試験例 3

コムギ葉枯病防除試験 (治療効果)

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ (農林 787 号) を播種し、温室内で 8 日間育成した。コムギの幼苗に、葉枯病菌の孢子懸濁液を噴霧接種した。接種後、15℃、暗黒、多湿下で 8 日間置き、さらに照明下で 4 日間生育した後、製剤例 4 に準じて乳剤にした供試薬剤を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後、15℃照明下で 11 日間生育させて、防除効力を調査した。その結果を第 5 表に示す。

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	200	5
	50	4
(2)	200	4
	50	1
(3)	200	5
	50	3
(4)	200	5
	50	3
(5)	200	5
	50	2
(6)	200	5
	50	5
(7)	200	5
	50	5
(8)	200	5
	50	5
(9)	200	5
	50	5

(7 5)

(7 6)

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(11)	200	4
	50	3
(12)	200	5
	50	2
(13)	200	5
	50	5
(14)	200	4
	50	4
(15)	200	5
	50	8
(16)	200	4
	50	8
(17)	200	8
	50	8
(18)	200	8
	50	1
(19)	200	8
	50	1
(20)	200	5
	50	3
(22)	200	5
	50	4

(7 7)

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(23)	200	5
	50	4
(24)	200	5
	50	4
(25)	200	5
	50	2
(26)	200	5
	50	5
(28)	200	5
	50	8
(30)	200	4
	50	8
A	200	0
	50	0

(7 8)

試験例 4

キュウリ炭そ病防除試験(予防効果)

プラスチックポットに砂壌土を詰め、キュウリ(相模半白)を播種し、温室内で14日育成した。子葉が展開したキュウリの幼苗に製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に十分付着するように茎葉散布した。散布後キュウリ炭そ病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後28℃多湿下で1日置いた後、さらに温室内で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(8)	200	5
(5)	200	5
(6)	200	4
(7)	200	4
(8)	200	4
(9)	200	5
(10)	200	4
(12)	200	4
(16)	200	4
(19)	200	4
(21)	200	5
(22)	200	5
(28)	200	5
(26)	200	4
(27)	200	4
(80)	200	4
A	200	8

(7 9)

(8 0 完)

第1頁の続き

⑨Int.Cl.⁴

C 07 D 213/64
213/70
491/056

識別記号

庁内整理番号

6971-4C
6971-4C
7430-4C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.